

RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

Publication number: JP10010734

Publication date: 1998-01-16

Inventor: GOTO KOHEI; MATSUBARA MINORU; INOUE YASUTAKE;
AKIIKE TOSHIYUKI

Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

Classification:

- international: G03F7/004; G03F7/033; G03F7/038; H01L21/027; H01L21/312;
H01L21/768; H01L23/522; H05K3/46; G03F7/004; G03F7/033;
G03F7/038; H01L21/02; H01L21/70; H01L23/52; H05K3/46;
(IPC1-7): H05K3/46; G03F7/038; G03F7/004; G03F7/033;
H01L21/027; H01L21/312; H01L21/768

- european:

Application number: JP19960184047 19960625

Priority number(s): JP19960184047 19960625

Report a data error here

Abstract of JP10010734

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hardened film having a low dielectric constant and excellent in flatness, heat and solvent resistances, transparency and insulation by hardening a specified radiation sensitive resin compsn. **SOLUTION:** This radiation sensitive resin compsn. contains a copolymer contg. unsatd. carboxylic acid and/or its anhydride and other radical polymerizable compd. as monomeric units, a crosslinking agent having a monovalent org. group represented by the formula -CH₂ OR<1> (where R<1> is H or alkyl) in each molecule and a radiation sensitive acid generating agent and forms a hardened film having a relative dielectric constant of ≤3 by hardening. The unsatd. carboxylic acid is preferably (meth)acrylic acid or itaconic acid. The radical polymerizable compd. is preferably an arom. vinyl compd., a conjugated diene compd. or dicyclopentanyl (meth)acrylate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-10734

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

| (51) Int. Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------------------|--------|--------|---------|-------------|
| G 0 3 F | 7/038 | 5 0 5 | G 0 3 F | 7/038 5 0 5 |
| | 7/004 | 5 0 3 | | 7/004 5 0 3 |
| | 7/033 | | | 7/033 |
| H 0 1 L | 21/027 | | H 0 1 L | 21/312 D |
| | 21/312 | | H 0 5 K | 3/46 T |
| 審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁) 最終頁に続く | | | | |

| | | | |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平8-184047 | (71) 出願人 | 000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号 |
| (22) 出願日 | 平成8年(1996) 6月25日 | (72) 発明者 | 後藤 幸平 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 松原 稔 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 井上 靖健 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 岩見谷 周志 |
| | | 最終頁に続く | |

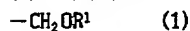
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 低誘電率で、平坦度などの物性に優れた硬化膜が得られる新規な感放射線性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) (a-1)不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と、(a-2)前記以外のラジカル重合性化合物をモノマー単位として含む共重合体、

(B) 一般式(1)：

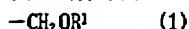


〔式中、R¹は水素原子またはアルキル基である〕で示される一価有機基を分子内に有する架橋剤、および(C)感放射線性酸発生剤を含有する組成物であって、得られる硬化膜の比誘電率が3.0以下であることを特徴とする、感放射線性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) (a-1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と、(a-2) 前記以外のラジカル重合性化合物をモノマー単位として含む共重合体、

(B) 一般式(1)：



〔式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基である〕で示される一価有機基を分子内に有する架橋剤、および

(C) 感放射線性酸発生剤を含有する組成物であって、該組成物を硬化して得られる硬化膜の比誘電率が3以下であることを特徴とする、感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関し、詳しくは電子部品の保護膜、特に液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの層間絶縁膜を形成するのに好適な低誘電性の感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品においては、一般に、電子部品表面の平坦性を付与するための平坦化膜、劣化または損傷を防ぐための保護膜、電気絶縁性を保つための絶縁膜などが該部品上に形成される。さらに、薄膜トランジスタ型液晶表示素子および集積回路素子においては、層状に配置された配線の間を絶縁するための層間絶縁膜が設けられる。しかし、従来の熱硬化性樹脂を用いて、例えば層間絶縁膜を形成すると、十分な平坦度を有するものが得られないという問題がある。また、所望のパターン形状を有する薄膜を得ようとすると、工程数が多くなるという問題もある。また、前記素子および該素子における配線は、近年、高密度化される傾向にあるため、低誘電率の膜を得ることができる樹脂組成物が望まれる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題は、感度および解像度に優れた感放射線性樹脂組成物であって、硬化させることにより低誘電率で、平坦度、耐熱性、耐溶剤性、透明度、絶縁率などに優れた硬化膜が得られる感放射線性樹脂組成物を提供することである。

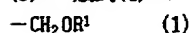
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を鋭意検討した結果、特定の感放射線性樹脂組成物を用いることにより上記の課題を解決できることを見出した。

【0005】すなわち、本発明は、

(A) (a-1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と、(a-2) 前記以外のラジカル重合性化合物をモノマー単位として含む共重合体、

(B) 一般式(1)：



〔式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基である〕で示される一価有機基を分子内に有する架橋剤、および
(C) 感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤」ともいう）を含有する組成物であって、該組成物を硬化して得られる硬化膜の比誘電率が3以下であることを特徴とする、感放射線性樹脂組成物を提供するものである。以下、本発明を詳述する。

【0006】

【発明の実施の形態】

【A】 共重合体

(A) 成分の共重合体は、不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と前記以外のラジカル重合性化合物とを、例えば不活性溶媒中でラジカル共重合することにより得られる。(A) 成分は、本発明の組成物のベースポリマーとなる。

【0007】(a-1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物

(A) 共重合体の原料となる不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物の具体例としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、 α -ビニル安息香酸、 m -ビニル安息香酸、 p -ビニル安息香酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、3-ビニルフタル酸、4-ビニルフタル酸などのジカルボン酸および前記ジカルボン酸の無水物が挙げられる。

【0008】これらの不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物の中では、メタクリル酸、アクリル酸およびイタコン酸が好ましく、低誘電性の点からメタクリル酸が特に好ましい。また、これらの化合物は、一種単独でまたは適宜二種以上組み合わせる用いることができる。

【0009】(a-2) ラジカル重合性化合物

(A) 共重合体のもう一方の原料は、(a-1) の不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と共重合可能なそれ以外のラジカル重合性化合物である。該ラジカル重合性化合物の具体例として、 α -ビニルベンジルグリシジルエーテル、 m -ビニルベンジルグリシジルエーテル、 p -ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル- α -ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル- m -ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル- p -ビニルベンジルグリシジルエーテル、2, 3-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 5-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 4-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレン、3, 4, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレン、(メタ)アクリル酸グリシジル、 α -エチル(メ

タ) アクリル酸グリシジル、 α -n-プロピル (メタ) アクリル酸グリシジル、 α -n-ブチル (メタ) アクリル酸グリシジル、3, 4-エポキシブチル (メタ) アクリレート、3, 4-エポキシヘプチル (メタ) アクリレート、 α -エチル-6, 7-エポキシヘプチル (メタ) アクリレート、アリルグリシジリエーテル、ビニルグリシジリエーテルなどのエポキシ基含有ラジカル重合性化合物; スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-シクロヘキシルスチレン、p-フェニルスチレン、p-メトキシスチレン、p-メトキシメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、クロロメチルスチレン、2-フルオロスチレン、3-フルオロスチレン、4-フルオロスチレン、2, 3-ジフルオロスチレン、2, 4-ジフルオロスチレン、2, 5-ジフルオロスチレン、2, 6-ジフルオロスチレン、3, 4-ジフルオロスチレン、3, 5-ジフルオロスチレン、2-トリフルオロメチルスチレン、3-トリフルオロメチルスチレン、4-トリフルオロメチルスチレン、2, 3-ビス (トリフルオロメチル) スチレン、2, 4-ビス (トリフルオロメチル) スチレン、2, 5-ビス (トリフルオロメチル) スチレン、2, 6-ビス (トリフルオロメチル) スチレン、3, 4-ビス (トリフルオロメチル) スチレン、3, 5-ビス (トリフルオロメチル) スチレン、ペンタフルオロスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニルなどの芳香族ビニル化合物; プタジエン、2, 3-ジメチルプタジエン、1, 4-ジメチルプタジエン、1, 3-ペンタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物; (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸-n-プロピル、(メタ) アクリル酸-i-プロピル、(メタ) アクリル酸-n-ブチル、(メタ) アクリル酸-sec-ブチル、(メタ) アクリル酸-tert-ブチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ) アクリル酸イソボニル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸-2-メチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ジシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸アリル、(メタ) アクリル酸プロパギル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ナフチル、(メタ) アクリル酸アントラセニル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸フリル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフリル、(メタ) アクリル酸ピラニル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸フェネシル、(メタ) アクリル酸クレシル、(メタ) アクリル酸

-1, 1, 1-トリフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロ-n-プロピル、(メタ) アクリル酸パーフルオロ-i-プロピル、(メタ) アクリル酸トリフェニルメチル、(メタ) アクリル酸クミル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸-アミド、(メタ) アクリル酸-N, N-ジメチルアミド、(メタ) アクリル酸-N, N-プロピルアミド、(メタ) アクリル酸-アニリド、(メタ) アクリロニトリル、アクロレインなどの (メタ) アクリロイル基含有化合物; マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステルなどが挙げられる。

【0010】これらの中では、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物および (メタ) アクリル酸ジシクロペンタニルが好ましく、特に好ましくはスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、プタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンおよび (メタ) アクリル酸ジシクロペンタニルである。これらのラジカル重合性化合物は、一種単独でも適宜二種以上組み合わせて用いてもよい。二種以上用いるときは、より低誘電率の硬化膜を形成する共重合体が得られる点で、芳香族ビニル化合物および共役ジエン化合物を併用することが望ましい。なお、(A) 成分の共重合体においては、(a-1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物に由来するモノマー単位が、通常10~40重量%であることが好ましく、15~35重量%がより好ましい。共重合体中の(a-1) 成分が少なすぎると、得られる組成物を放射線照射に供した後の現像液への溶解性が不足してパターンニングが困難となる場合があり、多すぎると、得られる組成物から形成される硬化膜の誘電率が高くなりすぎる場合が

【0011】(A) 共重合体を合成する共重合反応は、通常、重合開始剤の存在下で行われる。本発明における共重合体は、(a-1) および(a-2) 以外に由来する任意的なモノマー単位を含んでいてもよいが、通常、(a-1) 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物に由来するモノマー単位以外は、(a-2) その他のラジカル重合性化合物に由来するモノマー単位からなる。

【0012】前記重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤を使用でき、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) などのアゾ化合物; ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシビバレート、1, 1'-ビス-(tert-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの有機過酸化物ならびに過酸化水素が挙げられる。これらの中で

は、開始剤にニトリル基を含まない有機過酸化物が、ニトリル基を含むものに比べて誘電率がより低い硬化膜を形成する共重合体を得ることができるので好ましい。なお、有機過酸化物を使用する場合には、還元剤と組み合わせたレドックス型開始剤としてもよい。

【0013】前記ラジカル重合に用いられる溶媒としては、原料モノマーおよび生成する共重合体が溶解し、そして重合反応を阻害しないものであれば特に制限なく用いることができる。具体的には、メタノール、エタノールなどのアルコール類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；ならびに2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類が挙げられる。

【0014】これらの中では、モノマーの溶解性が良好で、重合反応時にゲルを発生させない点からグリコールエーテル類、アルキレングリコールアルキルエーテルアセテート類およびジエチレングリコールジアルキルエーテル類が好ましく、特に好ましくは、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよびメチルアミルケトンである。

【0015】ラジカル重合反応の温度は、反応に用いるモノマーの重合性、開始剤の分解温度などに応じて決めればよく、通常、10～150℃の範囲でよく、好ましくは50～120℃の範囲である。また、反応時間は、通常、0.5～50時間でよい。

【0016】(A) 共重合体のポリスチレン換算数平均分子量は、得られる組成物が適宜用いられる有機溶剤に均一に溶解することができ、アルカリ性水溶液で現像することができる限り、特に限定されるものではなく、通常、1000～20000でよく、好ましくは1000～10000である。

【0017】(B) 架橋剤

(B) 成分の架橋剤は、一般式(1)：

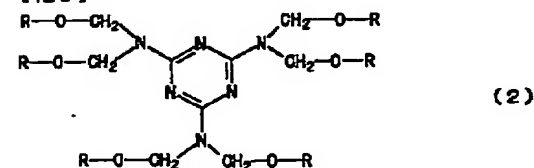


〔式中、 R^1 は水素原子または炭素原子数が、通常、1～6、好ましくは1～4のアルキル基を表す〕で示される一価有機基を1分子中に好ましくは2以上有する化合物であり、好ましくは該一価有機基が窒素原子に結合する化合物、すなわちN-メチロール基および/またはN-アルコキシメチル基を含有する化合物である。一分子中に一般式(1)の有機基が2以上あるときは、それらの基の R^1 は同一でも異なってもよい。本発明の組成物においては、一般式(1)で示される有機基が、酸発生剤に由来する酸の存在下、(A)成分の共重合体が有するカルボキシ基と反応し、架橋構造を形成する。

【0018】該架橋剤として、例えば式(2)：

【0019】

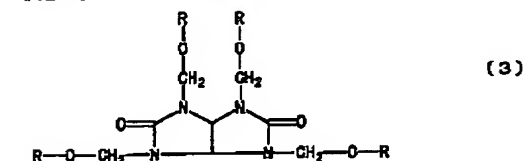
【化1】



【0020】〔式中、Rは同一または異なり、アルキル基、例えば炭素原子数1～4のアルキル基である〕で示されるN,N,N,N,N,N-(ヘキサアルコキシメチル)メラミンなどのアルコキシメチル化メラミン、および式(3)：

【0021】

【化2】



【0022】〔式中、Rは同一または異なり、式(2)と同じ意味である〕で示されるN,N,N,N,N,N-(テトラアルコキシメチル)グリコールウリルなどのアルコキシメチル化グリコールウリルが挙げられる。また、該架橋剤は、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、チオ尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、グアナミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂およびグリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂、ならびにポリビニルフェノール類に一般式(1)

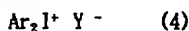
で示される基を導入した化合物などでもよい。これらの中では、アルコキシメチル化メラミンおよびアルコキシメチル化グリコールウリルが好ましく、中でもアルコキシメチル化メラミンが特に好ましい。また、光架橋性、耐熱性および耐溶剤性のバランスに優れ、低誘電率の硬化物が得られる点から、アルコキシメチル化メラミン(I)とアルコキシメチル化グリコールウリル(II)とを混合して用いるのも特に好ましく、この場合、重量比〔(I)/(II)〕で5/95~95/5、より好ましくは10/90~90/10で混合されたものである。

【0023】(B) 架橋剤の使用割合は、(A)共重合体100重量部に対して、通常、3~50重量部でよく、好ましくは5~50重量部、特に好ましくは10~40重量部である。架橋剤が少なすぎると、組成物から得られる硬化物の架橋密度が十分でなくなり、その結果、形成されるパターンが膨潤し、解像度が低下したり、耐溶剤性および耐耐熱性に劣るものとなる場合がある。逆に、多すぎると、放射線の未照射部分においても架橋反応が進行し、形成されるパターン性状が悪化する場合がある。

【0024】(C) 感放射線性酸発生剤

(C) 成分の酸発生剤としては、例えばジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩、フェニルジアゾニウム塩などのオニウム化合物、イミドスルフォネート誘導体、トシラート化合物、ベンジル誘導体のカルボナート化合物、ならびにトリアジン誘導体のハロゲン化合物などが挙げられる。

【0025】該ジアリールヨードニウム塩は、一般式(4)：



〔式中、Arはアリール基であり、Yはアニオンを表す〕で示されるものである。一般式(4)で示されるジアリールヨードニウム塩中のカチオンとしては、例えばジフェニルヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム、ビス(4-メトキシフェニル)ヨードニウムおよびビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムなどが挙げられる。また、該アニオン(Y⁻)は、例えばナフタレン-1-スルフォネート、ナフタレン-2-スルフォネート、2-tert-ブチルナフタレン-2-スルフォネートなどのナフタレン誘導体；アントラセン-1-スルフォネート、アントラセン-2-スルフォネート、9-ニトロアントラセン-1-スルフォネート、5,6-ジクロロアントラセン-3-スルフォネート、9,10-ジクロロアントラセン-2-スルフォネート、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルフォネート、9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルフォネート、ベンズ(a)アントラセン-4-スルフォネートなどのアントラセン誘導体；フェナンスレン-2-スルフォネート、ビレンスルフォネート、トリフェニレン-2-スルフォネート、クリセン-2-スルフォネ

ート、アントラキノンスルフォネートなどのその他の多環構造を有するアニオン；トリフルオロメタンスルフォネート、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェート、ベンゼンスルフォネートなどが挙げられ、これらの中では、アントラセン誘導体およびトリフルオロメタンスルフォネートが好ましい。

【0026】また、該トリアリールスルフォニウム塩は、一般式(5)：



〔式中、ArおよびYは前記と同じ意味である〕で示されるものである。一般式(5)で示されるトリアリールスルフォニウム塩中のカチオンとしては、例えばトリフェニルスルフォニウム、メトキシフェニルジフェニルスルフォニウム、ビス(メトキシフェニル)フェニルスルフォニウム、トリス(メトキシフェニル)スルフォニウム、4-メチルフェニルジフェニルスルフォニウム、2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルフォニウム、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルフォニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルフォニウムなどが挙げられる。また、アニオンの具体例は、前記ジアリールヨードニウム塩で例示したものと同様である。

【0027】前記イミドスルフォネート誘導体としては、トリフルオロメチルスルフォニルオキシビシクロ〔2,2,1〕-ヘプト-5-エン-2-カルボキシイミド、スクシンイミドトリフルオロメチルスルフォネート、フタルイミドトリフルオロメチルスルフォネートなどが挙げられる。

【0028】また、前記トシラート化合物としては、ベンジルトシラート、ニトロベンジルトシラート、ジニトロベンジルトシラートなどのベンジルカチオン誘導体が挙げられる。さらに、前記ベンジル誘導体のカルボナート化合物としては、ベンジルカルボナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナートなどのベンジルカルボナート誘導体が挙げられる。そして、前記トリアジン誘導体のハロゲン化合物としては、2,4,6-(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのトリクロロメチルトリアジン誘導体が挙げられる。

【0029】(C) 酸発生剤の使用割合は、(A)共重合体100重量部に対して、通常、0.5~20重量部でよく、好ましくは1~15重量部、特に好ましくは1~10重量部である。酸発生剤が少なすぎると、放射線照射による硬化が不十分となる場合があり、その結果、形成されるパターンが溶解してしまう場合がある。逆に、多すぎると、放射線未照射部でも架橋反応が進行し、その結果、形成されるパターンが現像できなくなる場合がある。

【0030】(D) その他の添加剤

本発明の組成物は、上記(A)~(C)成分のほかに、必要に

応じて界面活性剤、密着助剤などの添加剤を含有してもよい。

【0031】界面活性剤を添加することにより、得られる組成物が塗布しやすくなり、得られる膜の平坦度も向上する。該界面活性剤としては、例えばBM-1000 (BM Chemie社製)、メガファックスF142D、同F172、同F173および同F183〔大日本インキ化学工業(株)製〕、フロラードFC-135、同FC-170C、フロラードFC-430および同FC-431〔住友スリーエム(株)製〕、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141および同S-145〔旭硝子(株)製〕、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57およびDC-190〔東レシリコン(株)製〕などのフッ素系界面活性剤が挙げられる。該界面活性剤の使用割合は、(A)成分100重量部に対して、通常、5重量部以下でよく、好ましくは0.01~2重量部である。

【0032】また、接着助剤を添加することにより、得られる組成物の接着性が向上する。該接着助剤としては、好ましくは、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアナート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシラン化合物(官能性シランカップリング剤)が挙げられる。該官能性シランカップリング剤の具体例としては、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。該接着助剤の使用割合は、(A)成分100重量部に対して、通常、20重量部以下でよく、好ましくは0.05~10重量部、特に好ましくは1~10重量部である。

【0033】感放射線性樹脂組成物の調製

本発明の組成物は、上記の(A)~(C)成分および必要に応じてその他の添加剤を均一に混合することにより、通常有機溶剤に溶解して用いられる。

【0034】該有機溶剤としては、(A)~(D)成分と反応せず、かつ相互に溶解するものであれば特に制限はなく、好ましくは前記の重合用溶媒として例示したものと同様のものである。

【0035】本発明の組成物は、通常、使用前にろ過される。ろ過の手段としては、例えば孔径1.0~0.2 μm のミリポアフィルターなどが挙げられる。

【0036】本発明の組成物は、アルカリ可溶性のものであり、例えば以下のようにして、ネガ型感放射線性樹脂組成物として用いることができる。

【0037】(1) 調製した組成物溶液を、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法などにより基板表面に塗布

する。その後、該塗布された基板をアリベークして有機溶剤を除去し、組成物の塗膜を基板の上に形成する。アリベークの温度は、組成物の成分、使用割合、有機溶剤の種類などにより適宜決められればよく、通常、60~110℃、好ましくは、70~100℃である。また、アリベークの時間は、通常、30秒~15分程度でよい。

【0038】(2) 所定のパターン形状を有するマスクを介して放射線を照射する。該放射線の照射された部分が、架橋硬化され、後のアルカリ性水溶液に溶出しなくなる。放射線のエネルギー量、すなわち放射線の種類は、所望の解像度、酸発生剤の感応波長などに応じて適宜決められればよく、通常、g線(波長436nm)、h線(405nm)、i線(波長365nm)などの紫外線、KrFエキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線を用いることができ、好ましくはg線またはi線が用いられる。放射線照射後に、ポストエクスポージャベーク処理(以下、「PEB処理」という)を行う。PEB処理の条件は、通常、50~180℃の温度で、時間は、通常、0.1~10分間程度でよい。

【0039】(3) 上記でPEB処理された基板を現像液を用いて現像処理し、放射線の未照射部分を除去する。こうして、薄膜のパターニングが行われる。現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法などが挙げられる。また、現像液としては、アルカリ性水溶液、アルカリ性水溶液と水溶性有機溶媒および/または界面活性剤との混合液、および本発明の組成物が溶解する有機溶剤が挙げられ、好ましくはアルカリ性水溶液と界面活性剤との混合液である。

【0040】アルカリ性水溶液の調製に用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンが挙げられ、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドである。また、水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトンなどが挙げられる。

【0041】(4) 現像処理した基板を、流水でリンス処理し、圧縮空気、圧縮窒素を用いて風乾する。さらに、薄膜の透明性を向上するためなどの理由で、必要に応じて例えば紫外線などの放射線を該薄膜の表面に照射した後、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置を用いてポストベークを行う。ポストベークの条件は、通常、1

50～250℃の温度で、時間は3分～1時間でよい。こうして、硬化膜が基板の上に形成される。

【0042】こうして得られる硬化膜の比誘電率は、3以下、好ましくは2.9以下である。また、該硬化膜は、高解像度、絶縁性、平坦度、耐熱性、透明度、硬度などの物性に優れる。したがって、電子部品の保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜などに有用であり、特に、液晶表示素子、集積回路素子および固体撮像素子の層間絶縁膜に有用である。

【0043】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

【0044】(A) 共重合体の合成

〔合成例1〕(メタクリル酸/スチレン共重合体の合成)

ドライアイス/メタノール還流冷却器を具えたフラスコの中を窒素で置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを予め溶解した乳酸エチル溶液375.0gを、該フラスコ内に仕込んだ。次いで、不飽和カルボン酸としてメタクリル酸37.5g(全モノマー原料に対して30重量%)、および別のラジカル重合性化合物としてスチレン87.5g(同70重量%)を仕込んだ後、ゆるやかに攪拌しながら、70℃の温度に加熱し、同温度で8時間保持した。その後、80℃で1時間加熱した。その後、室温に冷却して、共重合体溶液①(樹脂分24.6重量%)を508g得た。

【0045】〔合成例2〕(メタクリル酸/スチレン/メタクリル酸ジシクロペンタニル共重合体)

ドライアイス/メタノール還流冷却器を具えたフラスコの中を窒素で置換した後、重合開始剤として3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド9.0gを予め溶解した乳酸エチル溶液375.0gを、該フラスコ内に仕込んだ。次いで、不飽和カルボン酸としてメタクリル酸43.75g(全モノマー原料に対して35重量%)、そして別のラジカル重合性化合物としてスチレン75.0gおよびメタクリル酸ジシクロペンタニル6.25g(同合計65重量%)を仕込んだ後、ゆるやかに攪拌しながら、70℃まで加熱し、同温度で7時間保持した。その後、室温に冷却して、共重合体溶液②(樹脂分24.6重量%)を508g得た。

【0046】〔合成例3〕(メタクリル酸/p-tert-ブチルスチレン共重合体)

ドライアイス/メタノール還流冷却器を具えたフラスコの中を窒素で置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを予め溶解した乳

酸エチル溶液375gを、該フラスコ内に仕込んだ。次いで、不飽和カルボン酸としてメタクリル酸43.8g(全モノマー原料に対して35重量%)、別のラジカル重合性化合物としてp-tert-ブチルスチレン81.25g(同65重量%)を仕込んだ後、ゆるやかに攪拌しながら、80℃の温度に加熱し、同温度で5時間保持し、次いでさらに90℃で1時間加熱した。その後、室温に冷却して、共重合体溶液③(樹脂分24.6重量%)を508g得た。

【0047】〔合成例4〕(メタクリル酸/p-メチルスチレン共重合体)

ドライアイス/メタノール還流冷却器を具えたフラスコの中を窒素で置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを予め溶解した乳酸エチル溶液375.0gを、該フラスコ内に仕込んだ。次いで、不飽和カルボン酸としてメタクリル酸40.0g(全モノマー原料に対して32重量%)、別のラジカル重合性化合物としてp-メチルスチレン85.0g(同68重量%)を仕込んだ後、ゆるやかに攪拌しながら、80℃の温度まで加熱し、同温度で5時間保持し、次いで90℃で1時間加熱した。その後、室温に冷却して、共重合体溶液④(樹脂分24.6重量%)を508g得た。

【0048】〔合成例5〕(メタクリル酸/p-メチルスチレン/イソプレン共重合体)

ドライアイス/メタノール還流冷却器を具えたフラスコの中を窒素で置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル9.0gを予め溶解した乳酸エチル溶液375.0gを、該フラスコ内に仕込んだ。次いで、不飽和カルボン酸としてメタクリル酸42.5g(全モノマー原料に対して34重量%)、別のラジカル重合性化合物としてp-メチルスチレン70g(同56重量%)およびイソプレン12.5g(同10重量%)を仕込んだ後、70℃の温度に加熱し、同温度で5時間保持し、さらに80℃で3時間保持し、次いで90℃で1時間加熱した。その後、室温に冷却して、共重合体溶液⑤(樹脂分24.6重量%)を508g得た。

【0049】〔比較合成例〕合成例1において、メタクリル酸の使用量を62.5g(全モノマー原料に対して50重量%)、およびスチレンの使用量を62.5g(同50重量%)に変更した以外は合成例1と同様の操作にて、共重合体溶液⑥(樹脂分24.6重量%)を508g得た。

【0050】〔実施例1〕

(1) 感放射線性樹脂組成物の調製および塗膜の形成

(A) 共重合体溶液①

100g、

(B) ヘキサメトキシメチルメラミン(三井サイテック(株)製、商品名サイメル300)

3.25g、

および

- テトラメトキシメチルグリコールウリル（三井サイテック（株）製、商品名
パウダーリンク1174） 1.25g、
(C) ジフェニルヨードニウム-9，10-ジメトキシアントラセン-2-スルホ
オネート 0.75g、

ならびに

- (D) 7-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1.25g

を混合した後、孔径0.22μmのミリポアフィルターでろ過して、組成物溶液(I)を調製した。上記で得られた組成物溶液(I)を、スピナーを用いてシリコン基板上に塗布した後、90℃のホットプレート上で90秒間アブリベークして、膜厚4.0μmの塗膜を形成した。

【0051】(2) パターニング

上記で塗膜を形成したシリコン基板上に、所定のパターンを有するマスクを置き、波長365nm、光強度10mW/cm²の紫外線を空気中で100mJ/cm²のエネルギー量となるように照射した。照射後、120℃のホットプレート上で、PEB処理を1分間行った。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド1.5重量%水溶液を用いて、25℃×30秒間の現像処理を行った。その後、超純水でリンス処理を1分間行った。こうして、ネガ型のパターンを有する薄膜を形成した。

【0052】〔感光性の評価〕上記において、紫外線照射エネルギー量を60～300mJ/cm²の間で変更し、前記と同様のPEB処理および現像処理を行った。そして、解像度が5.0μm×5.0μm以下で、かつ200mJ/cm²以下でもパターンニングすることができ、感度を有するものを、感光性が良好(○)と評価した。また、解像度および/または感度が上記の基準より劣るものを、感光性が不良(×)と評価した。その結果を表1に示す。

【0053】(3) 加熱硬化膜の形成

(2)で該パターンニングした薄膜を形成したシリコン基板を、240℃のホットプレート上で、ポストベーク処理を30分間行い、薄膜を加熱硬化させた(以下、このように硬化した膜を加熱硬化膜と称する)。

【0054】〔比誘電率の測定〕上記で得られた加熱硬化膜の比誘電率を、室温、1MHzの条件で誘電率測定装置(ヒューレット・パッカード社製)を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0055】〔耐熱性の評価〕加熱硬化膜の膜厚を測定した後、加熱硬化膜の形成されたシリコン基板を、さらに240℃のオーブン内で30分間加熱した。そして、加熱処理後の膜厚を測定し、加熱硬化膜の残膜率を求めた。加熱による残膜率が95%より優るもの、90～95%のもの、および90%未満のものを、それぞれ、耐熱性が良好(○)、普通(Δ)および不良(×)と評価した。その結果を表1に示す。

【0056】〔耐溶剤性の評価〕加熱硬化膜の形成されたシリコン基板を、温度70℃のジメチルスルフォキシ

ドと水との混合液(体積比90/10)に15分間浸せきした後、膜厚を測定した。そして、膜厚変化率が20%未満のもの、20%以上のもの、および膨潤が大きく基板から剥がれてしまう状態のものを、それぞれ、耐溶剤性が良好(○)、普通(Δ)および不良(×)と評価した。その結果を表1に示す。

【0057】〔平坦度の評価〕前記(1)～(3)において、シリコン基板の代わりに、表面粗さ1.0μmのシリコン酸化膜基板を用いた以外は、(1)～(3)と同様の操作にて、加熱硬化膜をシリコン酸化膜基板の上に形成した。そして、接触式の膜厚測定器を用いて、該加熱硬化膜の段差を測定し、段差の最大値が5%未満のもの、および5%以上のものを、それぞれ、平坦度が良好(○)および不良(×)と評価した。その結果を表1に示す。

【0058】〔透明度の評価〕前記(1)～(3)において、シリコン基板の代わりに、ガラス基板(商品名:コーニング7059(コーニング社製))を用いた以外は、(1)～(3)と同様の操作にて、加熱硬化膜をガラス基板の上に形成した。そして、得られた加熱硬化膜の透過率を、分光光度計[150-20型ダブルビーム(日立製作所製)]を用いて、波長400～800nmで測定し、最低透過率が90%を超えるもの、85～90%のもの、および85%未満のものを、それぞれ、透明度が良好(○)、普通(Δ)および不良(×)と評価した。その結果を表1に示す。

【0059】〔耐熱変色性の評価〕また、上記の加熱硬化膜が形成されたガラス基板を、240℃のオーブン内で30分間加熱した後、透過率を前記と同様にして測定し、透過率を求めた。そして、加熱による透過率の変化率が5%未満のもの、5～10%のもの、および10%を超えるものを、それぞれ、耐熱変色性が良好(○)、普通(Δ)および不良(×)と評価した。結果を表1に示す。

【0060】〔実施例2～5〕実施例1において、(A)成分として表1に示す共重合体溶液②～⑤のいずれか1つを100g用いた以外は実施例1と同様の操作にて、それぞれ、組成物溶液(II)～(V)を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表1に併せて示す。

【0061】〔実施例6〕実施例1において、(C)成分として4-メトキシフェニルジフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート1.25gを用いた以

外は実施例1と同様の操作にて、組成物溶液(VI)を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表1に併せて示す。

【0062】〔実施例7〕実施例1において、(B)成分としてヘキサメトキシメチルメラミン5.50gを用いた以外は実施例1と同様の操作にて、組成物溶液(VII)を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表1に併せて示す。

【0063】〔実施例8〕実施例7において、(C)成分としてトリフルオロメチルスルフォニルオキシビスクロ[2,2,1]-ヘプト-5-エン-ジカルボキシイミド0.75gおよび増感剤として2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン0.75gを用いた以外は実施例7と同様の操作にて、組成物溶液(VIII)を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表1に併せて示す。

【0064】〔比較例1〕実施例1において、(A)成分

として共重合体溶液⑤を100g用いた以外は実施例1と同様の操作にて、組成物溶液(i)を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表2に示す。

【0065】〔比較例2〕実施例1において、(B)成分としてヘキサメトキシメチルメラミン15gを用いた以外は実施例1と同様の操作にて、組成物溶液(ii)を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表2に併せて示す。

【0066】〔比較例3〕実施例1において、(B)成分としてエポキシ樹脂系架橋剤(油化シェルエポキシ(株)製、商品名エピコート828)4.25gを用いた以外は実施例1と同様の操作にて、組成物溶液(iii)を調製し、塗膜および加熱硬化膜の形成ならびに評価を行った。その結果を表2に併せて示す。

【0067】

【表1】

| 実施例 | 共重合体溶液 | 比誘電率 | 感光能 | 耐熱性 | 平坦度 | 透明度 | 耐熱変色性 | 耐溶剤性 |
|-----|--------|------|-----|-----|-----|-----|-------|------|
| 1 | ① | 2.73 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 2 | ② | 2.75 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 3 | ③ | 2.69 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 4 | ④ | 2.73 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 5 | ⑤ | 2.60 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 6 | ① | 2.77 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 7 | ① | 2.72 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 8 | ① | 2.68 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0068】

【表2】

| 比較例 | 共重合体溶液 | 比誘電率 | 感光能 | 耐熱性 | 平坦度 | 透明度 | 耐熱変色性 | 耐溶剤性 |
|-----|--------|------|-----|-----|-----|-----|-------|------|
| 1 | ④ | 3.25 | × | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 2 | ① | 3.12 | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 3 | ① | 2.76 | × | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、感光能に優れる感放射線性樹脂組成物が得られ、しかも該感放射線性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜は、低誘電率で、絶縁性、平坦度、耐熱性、透明度などの物性に優れ

る。特に、周波数1MHzで測定した誘電率が3.0以下のものが容易に得られる。したがって、電子部品の保護膜、平坦化膜および層間絶縁膜に有用であり、特に液晶子表示素子、集積回路、固体撮像素子などの層間絶縁膜に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
H01L 21/768
// H05K 3/46

識別記号 庁内整理番号

FI
H01L 21/30
21/90

技術表示箇所

502R
S

(72)発明者 秋池 利之
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内